

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003045928  
 PUBLICATION DATE : 14-02-03

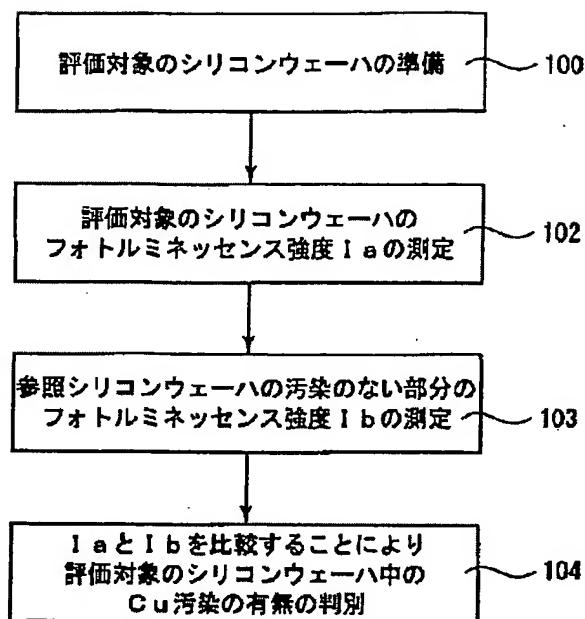
APPLICATION DATE : 31-07-01  
 APPLICATION NUMBER : 2001232596

APPLICANT : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD;

INVENTOR : YOSHIDA CHISA;

INT.CL. : H01L 21/66 G01N 21/64

TITLE : METHOD FOR EVALUATING Cu  
CONTAMINATION IN  
SEMICONDUCTOR SILICON WAFER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for evaluating Cu contamination in a silicon wafer with high-sensitivity in non-destructive manner by using a strong excitation micro photoluminescence method.

SOLUTION: By using the strong excitation micro photoluminescence method, each intensity of photoluminescence light emitted from an evaluated semiconductor silicon wafer and from the non-contaminated portion of a reference semiconductor silicon wafer is measured and compared, and thus Cu contamination in the semiconductor silicon wafer is evaluated.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-45928

(P2003-45928A)

(43)公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/66  
G 01 N 21/64

識別記号

F I  
H 01 L 21/66  
C 01 N 21/64

デマコト<sup>\*</sup>(参考)  
N 2 G 0 4 3  
E 4 M 1 0 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願2001-232596(P2001-232596)

(22)出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

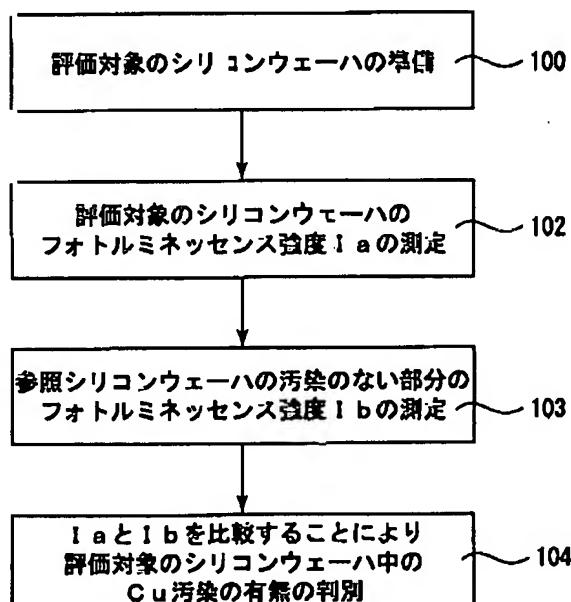
(71)出願人 000190149  
信越半導体株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目4番2号  
(72)発明者 吉田 知佐  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導体磯部研究所内  
(74)代理人 100080230  
弁理士 石原 誠二  
Fターム(参考) 2G043 AA03 BA01 CA05 EA01 FA01  
FA02 FA07 GA25 GB18 JA02  
KA01 LA01 MA01 NA01 NA11  
4M106 AA01 CB01

(54)【発明の名称】 半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法

(57)【要約】

【課題】強励起顕微フォトルミネッセンス法を用いてシリコンウェーハ中のCu汚染を高感度かつ非破壊で評価する方法を提供する。

【解決手段】強励起顕微フォトルミネッセンス法を用い、評価対象の半導体シリコンウェーハと参照半導体シリコンウェーハの汚染のない部分とから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度を測定して比較することにより当該半導体シリコンウェーハ中のCu汚染を評価するようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 強励起顕微フォトルミネッセンス法を用い、評価対象の半導体シリコンウェーハと参照半導体シリコンウェーハの汚染のない部分とから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度を測定して比較することにより当該半導体シリコンウェーハ中のCu汚染を評価することを特徴とする半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法。

【請求項2】 前記評価対象の半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度と前記参照半導体シリコンウェーハの汚染のない部分から発光されるフォトルミネッセンス光の光強度との比を測定し、その比によって前記評価対象の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染の有無を判別することを特徴とする請求項1に記載された半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法。

【請求項3】 前記評価対象の半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度と参照半導体シリコンウェーハの汚染のない部分から発光されるフォトルミネッセンス光の光強度との比を測定し、あらかじめ作成しておいた検量線を用いてCu汚染量を求ることを特徴とする請求項1または2に記載された半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法。

【請求項4】 前記半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の中で、波長950nm以上の光強度を測定することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体結晶の評価方法に関し、特に、半導体シリコンウェーハ（以下シリコンウェーハ又はウェーハということがある。）中の重金属汚染に関する評価に好適な評価方法であって、より詳細には強励起顕微フォトルミネッセンス法による半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法に関する。

## 【0002】

【関連技術】近年の半導体素子の高集積化に伴い、半導体中の結晶欠陥や重金属汚染の評価が重要になってきている。特に、重金属汚染の場合、その汚染元素種の同定が汚染の経路を明らかにするうえで非常に重要である。従来、半導体シリコンウェーハ中の重金属汚染評価法として、化学分析的手法やライフタイム、表面光起電力、フォトルミネッセンスなどの光電気特性を利用した方法が広く用いられてきた。

【0003】しかし、化学分析的手法は一般にウェーハ全体または表層全体を酸やアルカリで溶解させ、その溶解液をそのままもしくは濃縮して原子吸光分析器やICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)分析器などで分析している。そのため、ウェーハの

局所的な汚染の評価は行うことができない。また、検出下限も $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ から $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、微量な汚染の評価は行えない。

【0004】一方、ライフタイムなどの光電気的手法の場合、検出下限は $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度と化学分析に比べ非常に感度が良いが、一般に汚染元素種の同定ができない。すなわち、ライフタイムが低くてもそれがどういった元素による汚染かがわからないため、いくつかのプロセスを経た後では、汚染経路やどのプロセスでの汚染かは判断することができない。

【0005】ただし、例外的に表面光起電力を使った方法では導電型がP型のシリコンウェーハに限り、Fe汚染の同定及び定量評価が可能である。しかし、この方法の場合も、対象となる汚染元素はFeのみであり、他の元素種については同定不可能である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した問題点に鑑みなされたもので、強励起顕微フォトルミネッセンス法を用いてシリコンウェーハ中のCu汚染を高感度かつ非破壊で評価する方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の問題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、シリコンウェーハにCu汚染がある場合、強励起顕微フォトルミネッセンス法に基づいた欠陥検出装置、例えばBIO-RAD社製の商品名SiPhErでCu汚染部を観察すると、バンド端フォトルミネッセンス発光強度が汚染のないところに比べて、高くなることを発見した。

【0008】強励起顕微フォトルミネッセンス法とは、可視光レーザーによりシリコンウェーハ中のキャリアを励起させ、さらに励起されたキャリアが直接、バンドギャップ間で再結合する際に発生する発光、いわゆるバンド端フォトルミネッセンス光の光強度（以下、フォトルミネッセンス光の光強度又はフォトルミネッセンス強度ということがある。）を検出し、ウェーハ中の欠陥や汚染の情報を得るものである。

【0009】一般に、結晶中に欠陥や汚染があると、それらに対応した電子準位がバンドギャップ中に形成される。これらの電子準位がバンドギャップ中にあると、励起されたキャリアがこの電子準位を介して再結合するため、相対的に前述のバンド間での直接再結合によるバンド端発光の割合が減ってしまう。

【0010】つまり、欠陥や汚染があるとそれらがない場合に比べ、バンド端発光強度が下がることになる。なお、この強励起顕微フォトルミネッセンス法に基づいた欠陥検出器についてはすでに英国特許第9618897.4号（1996年発行）に記載されている。

【0011】この強励起顕微フォトルミネッセンス法に基づいた欠陥検出装置の一例（BIO-RAD社製、商

品名SiPHER)を図9に示した。同図において、10は欠陥検出装置、12, 14はレーザー光源、16, 17はハーフミラー、18は出力計、20は表面散乱光用検出器、22はオートフォーカス用検出器、24は可動ミラー、26は白色光源、28はCCDカメラ、30は顕微鏡対物レンズ、32は長波パスフィルター、34はフォトルミネッセンス光用検出器、Wはウェーハである。

【0012】しかし、前述のようにCuの場合は例外であり、Cu汚染があるとバンド端発光強度は上がる。この特性を利用して、シリコンウェーハ中のCu汚染を評価できることを発想し、本発明を完成したものである。

【0013】本発明の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法は、強励起顕微フォトルミネッセンス法を用い、評価対象の半導体シリコンウェーハと参照半導体シリコンウェーハの汚染のない部分とから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度を測定して比較することにより当該半導体シリコンウェーハ中のCu汚染を評価することを特徴とする。このように、強励起顕微フォトルミネッセンス法、即ち、強励起顕微フォトルミネッセンス法に基づいた欠陥検出装置を用いることで、シリコンウェーハ中のCu汚染を評価することができる。

【0014】上記評価対象の半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度と汚染のない参照半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度との比を測定し、その比によって上記評価対象の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染の有無を判別するのが好適である。

【0015】上記評価対象の半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度と汚染のない参照半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の光強度との比を測定し、あらかじめ作成しておいた検量線を用いてCu汚染量を求めるのが好ましい。

【0016】上記したように汚染のないウェーハのバンド端フォトルミネッセンス発光強度を参考することにより、より高精度、高感度にCu汚染の有無やその量を評価することが可能となる。

【0017】上記半導体シリコンウェーハから発光されるフォトルミネッセンス光の中で、波長950nm以上の光強度を測定することが好ましい。シリコン結晶のバンド端フォトルミネッセンス発光波長はおおよそ1μmである。測定するフォトルミネッセンス光を波長950nm以上の光に限定することで、キャリアを励起するために用いている可視光領域のレーザーとバンド端発光を分離することができ、効率的にバンド端フォトルミネッセンス発光のみの変化を検出することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の一つの実施の形態を添付図面に基づいて説明するが、図示例は例示的に示

されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0019】図1は本発明の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法の第1の態様の工程順の一例を示すフローチャートである。同図に示されるごとく、まず評価対象のシリコンウェーハを準備する(ステップ100)。このシリコンウェーハの汚染箇所のバンド端フォトルミネッセンス光の光強度Iaを強励起顕微フォトルミネッセンス法で、即ち強励起顕微フォトルミネッセンス法に基づいた欠陥検出装置(例えば、BIO-RAD社製、商品名SiPHER)を用いて測定する(ステップ102)。次いで、参照シリコンウェーハの汚染のない部分のフォトルミネッセンス強度Ibを同様に強励起顕微フォトルミネッセンス法で測定する(ステップ103)。このフォトルミネッセンス強度Ia及びIbを比較することにより評価対象のシリコンウェーハ中のCu汚染の有無を判別する(ステップ104)。

【0020】図2は本発明の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法の第2の態様の工程順の一例を示すフローチャートである。同図に示されるごとく、まず評価対象のシリコンウェーハ及び汚染のない参照シリコンウェーハを準備する(ステップ100a)。次に、評価対象のシリコンウェーハの汚染箇所のフォトルミネッセンス強度Iaを強励起顕微フォトルミネッセンス法で測定する(ステップ102)。

【0021】一方、参照シリコンウェーハのフォトルミネッセンス強度Ibを同様に強励起顕微フォトルミネッセンス法で測定する(ステップ104)。測定したフォトルミネッセンス強度Ia及びIbの比Ia/Ibを求める(ステップ106)。このフォトルミネッセンス強度比Ia/Ibから評価対象のシリコンウェーハ中のCu汚染の有無を判別する(ステップ108)。

【0022】なお、上記した汚染のない参照シリコンウェーハのフォトルミネッセンス強度Ibを測定する代わりに評価対象のシリコンウェーハの汚染のない箇所のフォトルミネッセンス強度を測定し、その強度をIbとして用いることも可能である。

【0023】図3は本発明の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法の第3の態様の工程順の一例を示すフローチャートである。同図において、ステップ100a(評価対象のシリコンウェーハ及び参照シリコンウェーハの準備)～ステップ106(フォトルミネッセンス強度比Ia/Ibを求める)までは図2の工程順と同一手順であるので再度の説明は省略する。

【0024】図3の評価手順においては、フォトルミネッセンス強度比Ia/IbとCu汚染量との関係を示す検量線をあらかじめ作成しておき、この検量線を用いて評価対象のシリコンウェーハ中のCu汚染量を求める(ステップ109)点が図2の評価手順との相違である。上記検量線は、例えば後述する実験例2に示す方法

により得られる図6の如きグラフによって作成することができます。

【0025】なお、測定するフォトルミネッセンス光を波長950 nm以上に限定すれば、効率的にバンド端フォトルミネッセンス発光のみの変化を検出することができる有利さがある。図1～3におけるI bの測定は、あらかじめ汚染のないことが確認されているシリコンウェーハを参考ウェーハとして測定してもよいし、評価対象シリコンウェーハ自体の汚染のない部分を参考ウェーハとして測定することもできる。また、図2、3においては強度比(I a/I b)を尺度としてCu汚染を評価しているが、強度比以外にもこれらの差や積などにより比較してもよい。

#### 【0026】

【実施例】以下に実験例及び実施例をあげて本発明をさ

汚染元素種	汚染箇所/濃度(atoms/cm <sup>2</sup> )					拡散熱処理
	A	B	C	D	E	
Fe	3.00E+12	1.00E+12	4.00E+11	1.00E+11	5.00E+10	1000°C 1h
Ni	1.00E+13	3.00E+12	9.00E+11	2.00E+11	1.00E+11	1000°C 15min
Cu	2.00E+13	8.00E+12	2.00E+12	7.00E+11	3.00E+11	1000°C 5min

※各汚染箇所の重金属濃度は、故意汚染した元素が全て熱処理でシリコンウェーハ内に拡散したと仮定したときの推定値

【0030】これらのウェーハを、強励起顕微フォトルミネッセンス法に基づいた欠陥検出装置(B I O-R A D社製、商品名S i P H E R)を用いバンド端フォトルミネッセンス発光強度の面内マッピング測定を行った。尚、フォトルミネッセンス光の測定は、フィルターを用いて短波長(<950 nm)をカットし、950 nm以上の波長のみを対象とした。その結果を、図5(a) (b) (c)に示した。いずれの汚染ウェーハにおいても、故意汚染を行ったスポット位置のバンド端フォトルミネッセンス発光強度が汚染していない位置とは異なっていることがわかる。

【0031】Fe、Niで汚染した図5(a)、図5(b)の場合、どちらも汚染した位置の発光強度がその周囲に比べて低下している(黒が発光強度が低く、白が高い)。これは、前述の強励起顕微フォトルミネッセンス法の原理で説明したように、汚染元素によってバンドギャップ中に電子準位が形成され、バンド間での直接再結合の割合が減ったためである。

【0032】一方、Cuで汚染した図5(c)の場合、図5(a)、図5(b)とは異なり汚染位置でのバンド端フォトルミネッセンス発光強度が周囲に比べて逆に強くなっていることがわかる。原因は明確ではないが、Cu汚染により非常に浅い位置に電子準位が形成され、その準位を介した再結合によりバンド端フォトルミネッセンス発光の発光効率が上がったためと考えられる。

【0033】(実験例2)実験例1の手順に統いて、汚染した位置のフォトルミネッセンス強度I aと汚染していない位置I bとの強度比I a/I bを求め、故意汚染

らに具体的に説明するが、これらの実験例及び実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0027】(実験例1)重金属で故意汚染したシリコンウェーハを使ってウェーハ中のCu汚染評価する場合を例示して説明する。

【0028】まず、8インチCZ p型シリコンウェーハに対し、図4に示すような位置にスポット状に重金属(Fe、Ni、Cu)の故意汚染を行った。汚染には原子吸光分析用の標準試薬を用い、Fe、Ni、Cu、をそれぞれ表1に示すような濃度及び熱拡散で汚染した。

#### 【0029】

##### 【表1】

したそれぞれの重金属濃度との関係を調べた。その結果を図6に示す。フォトルミネッセンス強度比I a/I bは、Cu汚染のもののみ1より大きく、Fe汚染、Ni汚染ともに1以下となっている。この関係から、汚染種がCuか否かの同定ができる。また、汚染量に対しフォトルミネッセンス強度比I a/I bは、この濃度範囲で単調に増加しており、検量線を作つておけばCu汚染量の定量的な評価も可能である。検出下限も化学分析的手法に比べ高感度である。

【0034】(実験例1)あるシリコンウェーハ製造工程を経て製造されたシリコンウェーハにおいて、酸化膜耐圧に異常があるロットが発生した。そこで、このウェーハを本発明方法により評価した。まず、強励起顕微フォトルミネッセンス法により、該当するシリコンウェーハのバンド端フォトルミネッセンス発光強度マッピング測定(測定波長950 nm以上)を行った。

【0035】その結果、図7に示すように流れ模様状のコントラストが観察され、その領域のフォトルミネッセンス強度は周りに比べ高くなっていた。さらに、その強度が高くなった領域を強励起顕微フォトルミネッセンス法で拡大して観察すると、発光強度の強い細かな点状のコントラストが検出された。このことから、実験例1に示した本発明方法に基づく判別基準により、このシリコンウェーハはCuで汚染されていたことが判明した。

【0036】確認のため、この点状のコントラスト部を透過電子顕微鏡観察及びEDX(Energy-Dispersive X-ray:エネルギー分散型X線)分析したところ、図8に示すように実際にCuが検出された。これにより、本発明

の半導体シリコンウェーハ中のCu汚染評価方法の実効性が確認された。

【0037】(実施例2)重金属による汚染のあることが疑われるシリコンウェーハの研磨工程からウェーハ(直径8インチ、CZ、p型、 $10\Omega \cdot \text{cm}$ )を1枚抜き取り、評価対象ウェーハとした。参照ウェーハとしては、重金属汚染がないことが確認されている製品ウェーハ(8インチ、CZ、p型、 $10\Omega \cdot \text{cm}$ )を用意した。これら2枚のウェーハ中心部における波長950nm以上のフォトルミネッセンス強度比( $I_a/I_b$ )を求めたところ、 $I_a/I_b$ は約1.2であった。従つて、図6より評価対象ウェーハの汚染元素はCuであり、その濃度は約 $7 \times 10^{11}$ であることが明らかとなつた。

#### 【0038】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明の強励起顕微フォトルミネッセンス法を用いたCu汚染評価法を用いれば、半導体シリコンウェーハの重金属汚染の中からCu汚染に関して、その有無の同定と定量評価が高感度かつ非破壊で可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法の第1の態様の工程順を示すフローチャートである。

【図2】 本発明方法の第2の態様の工程順を示すフローチャートである。

【図3】 本発明方法の第3の態様の工程順を示すフローチャートである。

【図4】 実験例1における半導体シリコンウェーハの故意汚染箇所を模式的に示した図である。

【図5】 実験例1における重金属で故意汚染を施した半導体シリコンウェーハの強励起顕微フォトルミネッセンスによるバンド端フォトルミネッセンス強度のマップ図で、(a)はFe、(b)はNi、(c)はCuである。

【図6】 実験例2におけるフォトルミネッセンス強度比 $I_a/I_b$ と重金属濃度との関係を表すグラフである。

【図7】 実施例1において、酸化膜耐圧不良を起こしたシリコンウェーハと同一ロットのシリコンウェーハを強励起顕微フォトルミネッセンス法で観察したときの、バンド端フォトルミネッセンス強度のマップ図である。

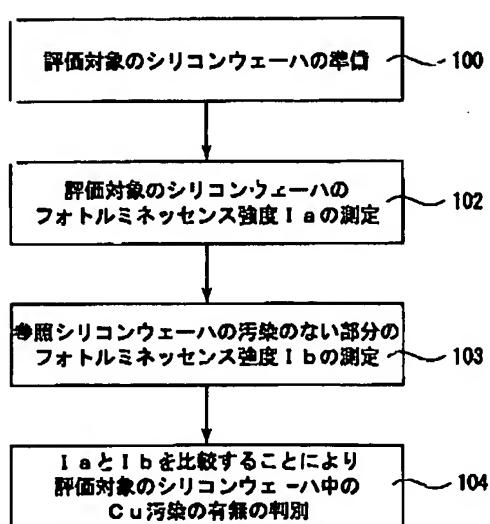
【図8】 実施例1における中白い点状部の平面透過電子顕微鏡写真とEDX分析結果を示す図である。

【図9】 強励起顕微フォトルミネッセンス法に基づいた欠陥検出装置の一例を示す概略説明図である。

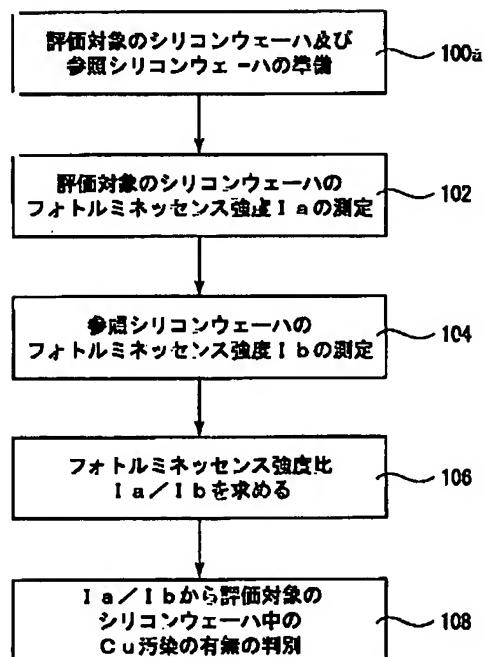
#### 【符号の説明】

10：欠陥検出装置、12，14：レーザー光源、16，17：ハーフミラー、18：出力計、20：表面散乱光用検出器、22：オートフォーカス用検出器、24：可動ミラー、26：白色光源、28：CCDカメラ、30：顕微鏡対物レンズ、32：長波パスフィルター、34：フォトルミネッセンス光用検出器、W：ウェーハ。

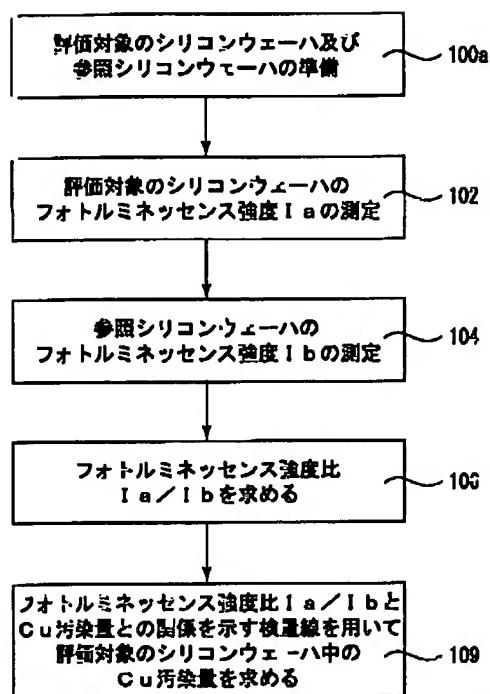
【図1】



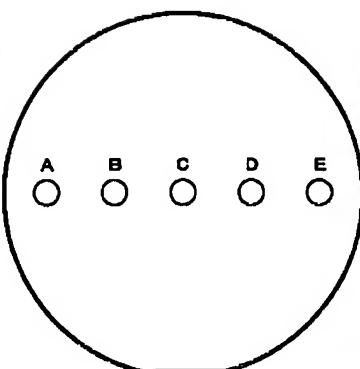
【図2】



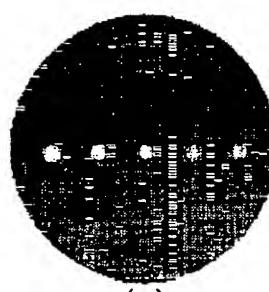
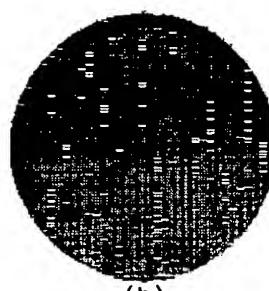
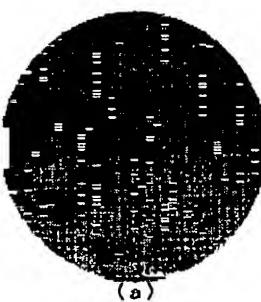
【図3】



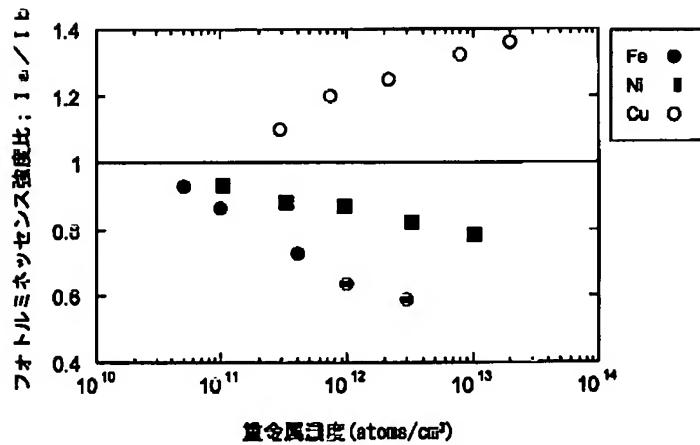
【図4】



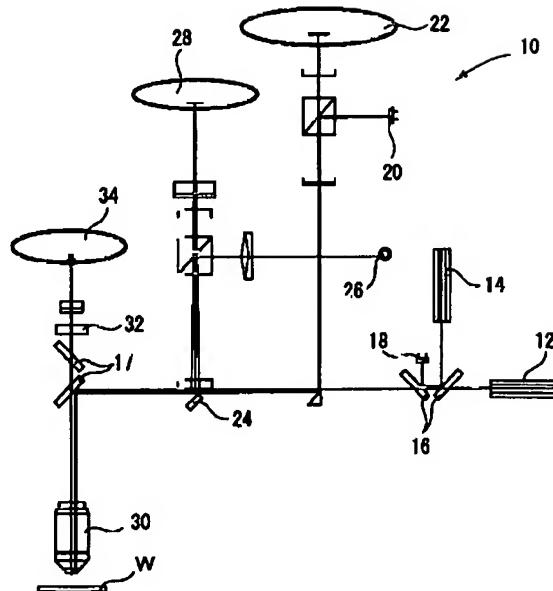
【図5】



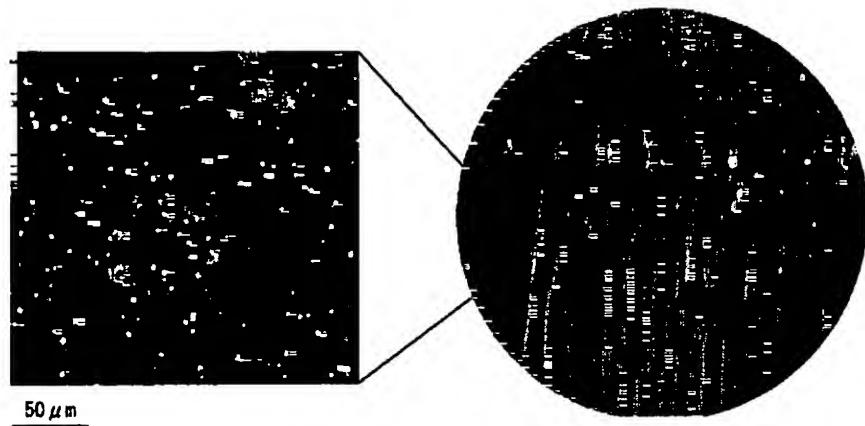
【図6】



【図9】



【図7】



【図8】

